HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	正則溶液の共存曲線
Author(s)	小野寺, 昌二
Citation	北海道大學工學部研究報告, 54, 299-304
Issue Date	1969-10-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40950
Type	departmental bulletin paper
File Information	54_299-304.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

正 則 溶 液 の 共 存 曲 線

小 野 寺 昌 二*

(昭和44年4月15日受理)

Coexistence Curves in Regular Solutions

Masaji ONODERA

(Received April 15, 1969)

Abstract

Four types of coexistence curves in regular solutions were obtained by application of the asymptotic method. Two of them are ordinary coexistence curves and the others are anomalous coexistence curves, which have not been mentioned in the literature based on existing theories. One of the anomalous coexistence curves was connected with the excess heat capacity.

1. 緒　　言

ある溶液は上の臨界点を持ち，他の溶液は，下の臨界点をもつことが知られている。正則溶液の理論では，これまでこのような現象の説明ができなかった。上の臨界点の説明を与えることが出来たにすぎない。

これまで多くの研究者[1)~4)]，が相分離の研究に従事したが，観測された事実と一致するような共存曲線を得ることができなかった。ここでは漸近的方法[5)]を応用して，四種の共存曲線が得られている。その中の二つは，通常得られるものであるが，他の二つは，実験的に実現されるとは思われない。前者は ordinary coexistence curves と呼ばれ，後者は anomalous coexistence curves と呼ばれる。この anomalous coexistence curves も全く実現されないと断定することはできない，且つその中の一つは過剰な比熱と関係づけられるのである。実現されるか否かは，あくまで実験と比較して決められなければならない。

2. 臨 界 温 度

N_1 個の A 分子と N_2 個の B 分子から成る系に対して，混合の自由エネルギーは次のように与えられる[5)]:

$$\Delta F = kT\left(N_1 \log \frac{N_1}{N_1+N_2} + N_2 \log \frac{N_2}{N_1+N_2}\right) + \bar{X} w - \frac{\sigma^2 w^2}{zkT}, \qquad (1)$$

* 工業力学第二講座

ここで w は混合エネルギーであり，z は結晶の配位数を示す，且つ

$$\overline{X}=\frac{N_1N_2}{N_1+N_2} \tag{2}$$

及び

$$\sigma^2=\left(\frac{N_1N_2}{N_1+N_2}\right)^2\frac{1}{N_1+N_2-1}\,. \tag{3}$$

漸近的方法によれば，(1) よりもっと一般な自由エネルギー[6] が得られるが，簡単のため (1) では $1/kT$ の二次の項まで残す近似が用いられている。

さて決った圧力の下で，臨界点の位置を計算するために，次の過剰な化学ポテンシャルの式を (1) から導く:

$$\frac{\Delta\mu_1}{kT}=\eta x_2^2-\frac{\eta^2}{z}\{2x_1x_2^3-x_1^2x_2^2\}+\log x_1 \tag{4}$$

及び

$$\frac{\Delta\mu_2}{kT}=\eta x_1^2-\frac{\eta^2}{z}\{2x_1^3x_2-x_1^2x_2^2\}+\log x_2\,, \tag{5}$$

ここで $\eta=\dfrac{w}{kT}$,

$$x_1=\frac{N_1}{N_1+N_2}\quad\text{及び}\quad x_2=\frac{N_2}{N_1+N_2}\,. \tag{6}$$

臨界温度と，臨界成分を与える条件式は，

$$\left(\frac{\partial\,\Delta\mu_1/kT}{\partial x_2}\right)_c=2\eta x_2-\frac{\eta^2}{z}\{-2x_2+12x_2^2-12x_2^3\}-\frac{1}{1-x_2}=0 \tag{7}$$

及び

$$\left(\frac{\partial^2\,\Delta\mu_1/kT}{\partial x_2}\right)_c=2\eta-\frac{\eta^2}{z}\{-2+24x_2-36x_2^2\}-\frac{1}{(1-x_2)^2}=0 \tag{8}$$

で与えられる。c は臨界点を示す添字である。(7) と (8) から

$$(x_2)_c=\frac{1}{2}\quad\text{及び}\quad\eta_c\equiv\frac{w}{kT_c}=Z\pm\sqrt{z^2-4z} \tag{9}$$

を得る。w/kT_c の値は，正則溶液に高次の近似を応用することによって，少しずつ増加することが知られている。$z=12$ の場合に Guggenhim と McGlashan[7] によって，色々な次数の近似で得られた w/kT_c の値が，その時考慮された相互作用の種類と共に Table 1. に示されている。Table 1. によれば漸近的方法では，最隣接相互作用のみを考慮しているにもかかわらず，三個の分子の相互作用を考慮に入れた，準化学的方法の第二近似と殆んど同じ w/kT_c の値を得ることがわかる。従って漸近的方法によれば，最隣接の相互作用だけを考慮すれば十分である。

Table 1.

近似の度合	相互作用の種類	w/kT_c
Bragg-Williams	最隣接相互作用のみ	2
第一近似（準化学的方法）	最隣接相互作用のみ	2.189
Present theory	最隣接相互作用のみ	2.202
第二近似（準化学的方法）	A-A-A 及び A-A-B のような相互作用をも考慮	2.206
第三近似（準化学的方法）	4つの分子の cluster の相互作用を考慮	2.229

3. 共存曲線

ここでは，真の平衡にある二つの層の共存曲線を求めよう。この曲線の上では，次の関係が成立たなければならない。即ち

$$\Delta\mu_1=\Delta\mu_1' \quad 及び \quad \Delta\mu_2=\Delta\mu_2'.$$

ここではじめの相にはプライムをつけないが，新しい相をプライムをつけて表わす。(4) と (5) から

$$\eta x_2^2-\frac{\eta^2}{z}\{2x_1x_2^3-x_1^2x_2^2\}+\log x_1=\eta x_2'^2-\frac{\eta^2}{z}\{2x_1'x_2'^3-x_1'^2x_2'^2\}+\log x_1' \tag{10}$$

及び

$$\eta x_1^2-\frac{\eta^2}{z}\{2x_1^3x_2-x_1^2x_2^2\}+\log x_2=\eta x_1'^2-\frac{\eta^2}{z}\{2x_1'^3x_2'-x_1'^2x_2'^2\}+\log x_2' \tag{11}$$

を得る。(10) と (11) は，

$$x_1'=1-x_1$$

の時同一のものとなる[8]。(12) は次のようにして導くこともできる。(10) から x_i の二次の項まで残し，高次の項を省略すれば，

$$\left(\eta+\frac{\eta^2}{z}\right)(x_2^2-x_2'^2)=(x_2-x_2')+\frac{1}{2}(x_2^2-x_2'^2) \tag{13}$$

を得る。同様に (11) から

$$\left(\eta+\frac{\eta^2}{z}\right)(x_1^2-x_1'^2)=(x_1-x_1')+\frac{1}{2}(x_1^2-x_1'^2) \tag{14}$$

を得る。(13) と (14) から η を消去すれば

$$\frac{1}{2}+\frac{1}{x_2+x_2'}=\frac{1}{2}+\frac{1}{x_1+x_1'}$$

を得る。これを解いて (12) を得ることができる。それ故 (12) を (10) に代入し，

$$\frac{1}{\eta}=\frac{x_1-x_2}{2\log x_1/x_2}\pm\frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{x_1-x_2}{\log x_1/x_2}\right)^2-\frac{8}{z}x_1x_2\frac{x_1-x_2}{\log x_1/x_2}} \tag{15}$$

を得る。$z\to\infty$ の時 (15) は

$$\frac{1}{\eta}=\frac{x_1-x_2}{\log x_1/x_2}$$

となる。これは Bragg-Williams 近似である。(9) と (15) を結合すれば,

$$\frac{T}{T_c}=\frac{z\pm\sqrt{z^2-4z}}{2}\left[\frac{x_1-x_2}{\log x_1/x_2}\pm\sqrt{\left(\frac{x_1-x_2}{\log x_1/x_2}\right)^2-\frac{8}{z}x_1x_2\frac{x_1-x_2}{\log x_1/x_2}}\right] \qquad (16)$$

を得る。明らかに (16) は四種の共存曲線を与える。$z=4$ の時は (9) は等根を与えるから, $z=4$

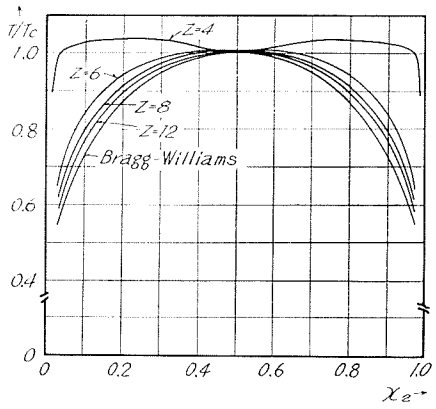

Fig. 1. Normal coexistence curves against various values of z associated to Eq. (16) with the combination of (N, P).

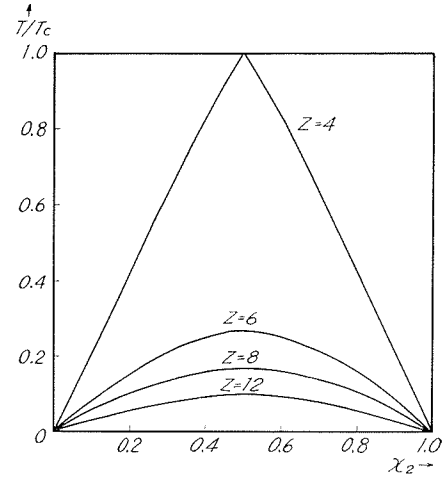

Fig. 2. Coexistence curves against various values of z associated to Eq. (16) with the combination of (N, N).

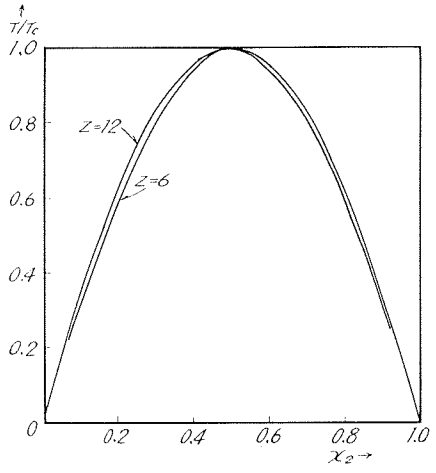

Fig. 3. Coexistence curves against various values of z associated to Eq. (16) with the combination of (P, N).

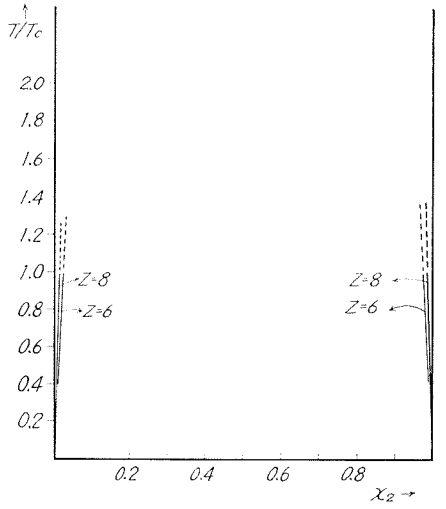

Fig. 4. Coexistence curves against various values of z associated to Eq. (16) with the combination of (P, P)

については二種の共存曲線を与える。(16) に於ける二重符号の正の方を P で，負の方を N で示せば，それらの組合わせは (N, P), (N, N), (P, N), (P, P) で与えられ，夫々 Fig. 1, 2, 3, 4 に示されている。Fig. 1 からわかることは，z の値が増せば，増す程増々，曲線は四角ばってくるということである。この曲線は，(9) から知られる通り，小さいエネルギーを与えるから最も現実されるものと思われる。第二の組合わせは，$z=4$ の曲線を除いて現実されないように見える。第三の組合わせは，(9) に於ける大きなエネルギーを持つ場合であるが，実験的に実現されるものと思われる。Fig. 3 に於いて $z=8$ の曲線は $z=6$ と $z=12$ の曲線の間にあるが，それは示されていない。第四の組合わせは最も実現されそうもない曲線である。Fig. 4 で示されているのは，$z=6$ と $z=8$ の場合であるが，$z=12$ の曲線は縦軸と，$z=8$ の曲線の間にある筈である。これらの曲線が若し実現されるとすれば，$T/T_c=1$ より下の部分であろう。

4. 過剰の比熱

(16) の大きな括弧の中の下の符号をもつ方から過剰の比熱を導くことができる。(16) の根号の部分を展開し，第二項までを残せば

$$\frac{T}{T_c}=(z\pm\sqrt{z^2-4z})\frac{2}{z}x_1x_2 \tag{17}$$

を得る。共存曲線は，一般に一象限のみでなく，また四象限にも現われる。それ故正の確定値を得るために，(17) を自乗し，ボルツマン定数 k を掛ければ

$$k=k\left(\frac{T_c}{T}\right)^2\left(\frac{2}{z}\right)^2x_1^2x_2^2(z\pm\sqrt{z^2-4z})^2 \tag{18}$$

を得る。(18) の両辺に分子の対の総数 $(N_1+N_2)z/2$ を乗ずれば，

$$\frac{z}{2}(N_1+N_2)k=k(N_1+N_2)\frac{2}{z}\left(\frac{T_c}{T}\right)^2x_1^2x_2^2(z\pm\sqrt{z^2-4z})^2 \tag{19}$$

を得る。これは過剰な比熱を表わしている。(19) の導出は非常に教訓的である。それは，人工的に見えるかも知れないが，次の重要な結果を示唆している。即ち分子対当りの過剰な比熱は k である。何故ならば左辺は，ボルツマン定数 k と最隣接対の総数の積であるからである。

実際に (1) から比熱を導出するならば

$$\Delta C_v=k\frac{2\sigma^2w^2}{zk^2T^2}$$

を得る。これに (3) と (9) を代入するならば (19) と一致することは明らかである。

正則溶液の理論を更に精密にするには，自由体積を導入すればよいことが知られているが，この理論に於いては，自由体積を導入しても下の臨界点は得られない。何故ならば自由体積を導入する時，エネルギー項が修正されるにすぎないからである。

なお (9) から明らかなように $z<4$ の時には臨界温度は得られない。しかし高分子溶液に漸

近的方法を応用する時，このような制限は起らない。

参考文献

1) Ono S.: Mem. Fac. Eng., Kyushu University, **12** (1950), 201.
2) Hirschfelder J. O., Stevenson D. P. and Eyring H.: J. Chem. Phys. **5** (1937), 896.
3) Rushbrooke G. S.: Proc. Camb. Phil. Soc. **34** (1938), 424.
4) Barker J. A. and Fock W.: Discussion Faraday Soc. **15** (1953), 188.
5) Onodera M.: J. Chem. Phys. **40** (1964), 916.
6) Onodera M.: J. Phys. Soc. Japan. **20** (1965), 872.
7) Guggenheim E. A. and McGlashan M. L.: Proc. Roy. Soc. A **206** (1951), 335.
8) Prigogine I.: Chemical Thermodynamics Chap. **16** (1950).